BEITRÄGE ZUR KENNTNISS
DER
CHINOLINCARBONSÄURE
UND DES
NITRODIOXYCHINOLINS.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR ERLANGUNG DER
PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
EINER
HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT
DER
UNIVERSITÄT FREIBURG I/B.
VORGELEGT
VON

THEODOR MUCHALL
AUS LEER I. HANNOVER.

FREIBURG I. B.
UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.
1885.

Seiner teuren Braut

in inniger Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0106

Bei der Oxydation der Chinaalkaloide werden bekanntlich Producte erhalten, die nur bei sehr gemässigter Oxydation noch basischer Natur sind, bei energischerer Einwirkung des oxydirenden Agens hingegen entschieden saure Eigenschaften besitzen. Diese Oxydationsproducte, gleichgiltig, ob Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat zur Oxydation der Chinaalkaloide benutzt wird, lassen sich fast sämmtlich als Derivate des Chinolins resp. des Pyridins betrachten.

Basische Derivate dieser Art entstehen auch beim Destilliren der Chinaalkaloide mit Kali, und man nimmt daher häufig an, dass letztere selbst fertige vom Pyridin resp. vom Chinolin sich ableitende Atomcomplexe enthalten.

Wennschon die hypothetische Auffassung der Chinaalkaloide als stricte Chinolin- resp. Pyridinabkömmlinge nach den heutigen Erfahrungen noch als ziemlich anfechtbar bezeichnet werden dürfte, so ist der Charakter derselben doch durch zahlreiche Untersuchungen von Prof. Ad. Claus wenigstens dahin aufgeklärt, dass auch in ihnen beide Stickstoffatome im Sinne einer tertiären Base fungiren. Die Chinaalkaloide verhalten sich daher in mancher Beziehung dem Chinolin vollkommen analog, und es dürfte im Verlauf dieser Abhandlung Gelegenheit geboten sein, auf diesen letzten Punkt speciell zurückzukommen.

Herr Prof. Ad. Claus hatte die Güte, mir einige Oxydationsproducte des Cinchonins behufs eines eingehenderen Studiums vorzuschlagen, und ich habe demnach die im Nachfolgenden beschriebenen Untersuchungen über Nitrodioxychinolin und über die Chinolincarbonsäure angestellt.

Als Oxydationsmittel des Cinchonins habe ich sowohl Salpetersäure von verschiedener Concentration, als Chromsäure in Anwendung gebracht, erstere anfänglich deshalb, weil es mir darum zu thun war, möglichst alle die von Weidel[1]) angegebenen Säuren zu erhalten, letztere hingegen dann, wenn es sich nur um Darstellung der Chinolincarbonsäure handelte.

Weidel erhielt aus dem Cinchonin durch Kochen mit Salpetersäure vier Säuren, die er als Chinolsäure, Cinchoninsäure, Cinchomeronsäure und Oxycinchomeronsäure bezeichnete: — Ausser Chinolsäure, der die Formel eines Nitrodioxychinolins zukommt, ist jedoch im Laufe der Zeit diese Auffassung resp. Bezeichnung der drei Säuren dahin rectificirt worden, dass die Cinchoninsäure als Chinolincarbonsäure, die Cinchomeronsäure als Pyridindicarbonsäure und die Oxycinchomeronsäure als Pyridintricarbonsäure erkannt wurde.

---

[1]) Annal. Ch. u. Ph. 173. 92.

Nitrodioxychinolin : Nitrochinolin.

Kocht man nach der von Weidel gegebenen Vorschrift Cinchonin mit der zehnfachen Menge Salpetersäure, so entstehen, je nach Dauer der Einwirkung und Concentration der Salpetersäure, Chinolincarbonsäure und Nitrodioxychinolin in hauptsächlicher, Pyridintricarbonsäure in geringerer Menge, während die Pyridindicarbonsäure in untergeordnetem Maasse erst durch eine Phase tiefergehender Zersetzung gebildet wird.

Bleibt das Cinchonin der Einwirkung rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,48 so lange ausgesetzt, bis Ammoniak in einer mit Wasser verdünnten Probe der Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt, so erhält man neben Pyridintricarbonsäure und Chinolincarbonsäure hauptsächlich Nitrodioxychinolin. Letzteres fällt beim Verdünnen der, zur Syrupdicke eingedampften, dunkelrothen Oxydationsflüssigkeit mit viel Wasser als hellgelber, dicker Niederschlag aus, und wird durch Krystallisation aus concentrirter Salzsäure gereinigt. Das Nitrodioxychinolin giebt nämlich mit Salzsäure ein in rothen Nadeln krystallisirendes aber schon an der Luft sich zersetzenes Salz, von der Formel:

$$C_9H_4(OH)_2NO_2NHCl,$$

das sich beim Eintragen in Wasser sofort in seine Componenten, Nitrodioxychinolin und Salzsäure, zerlegt.

Das so in gelblichen, wolligen Nädelchen erhaltene Nitrodioxychinolin habe ich einigen, zum Theil schon von Weidel angeführten Untersuchungen unterworfen. Weidel bemühte sich vergeblich, durch Reduction des Nitroderivats zu einer Amidoverbindung zu gelangen, und ich kann das negative Resultat dieses Versuchs trotz vielfacher Modification der Operationsbedingungen nur bestätigen.

Sowohl bei Anwendung von Zinn, Zink oder Magnesium mit Salzsäure resp. Essigsäure, als auch von Natriumamalgam oder von Schwefelammonium wurden oft tiefroth gefärbte Lösungen erhalten, aus denen jedoch nach Entfernung des Reductionsmittels keine zu weiteren Untersuchungen einladenden Körper erhalten werden konnten. In einem Fall, nämlich bei Anwendung von Zinkstaub in alkalischer Lösung, nahm die Flüssigkeit eine tiefblaue Farbe an und hinterliess nach Entfernung des Zinks einen blauen Rückstand, der in auffallendem Lichte einen dem Indigo ähnlichen Kupferglanz zeigte.

Der Versuch, eine Schmelzpunktbestimmung des Nitrodioxychinolins zu machen, scheiterte an der allmähligen Zersetzung der Substanz zwischen 200 und 300° C., führte mich jedoch zu der Beobachtung, dass beim Erhitzen des Nitrodioxychinolins ein Körper sublimirt, dessen Eigenschaften von jenem vollständig verschieden sind.

Weidel giebt an, dass in der Hitze nur ein kleiner Theil des Nitrodioxychinolins sublimire, während der grösste Theil zersetzt würde.

Erhitzt man gut getrocknetes Nitrodioxychinolin vorsichtig in einer mit einem Trichter bedeckten Schale, so beginnen unter partieller Verkohlung der Substanz und Bildung von Wasserdämpfen bald gelbe Dämpfe zu sublimiren, die sich bei nicht zu hoher Steigerung der Temperatur zu langen Nadeln verdichten. Ueberhaupt ist es wesentlich, eine zu hohe Temperatur von Anfang an zu

vermeiden, da sonst eine plötzliche Reaction durch die ganze Masse eintritt, und unter stürmischer Entwicklung von salpetriger Säure und Wasserdämpfen statt der gelblichen Nadeln nur ein bräunliches Oel, das wohl unschwer als Chinolin angesprochen werden dürfte, erhalten wird.

Während das Nitrodioxychinolin in Wasser und in Aether kaum löslich ist, löst sich der aus ihm durch Sublimation gewonnene Körper sehr leicht in Aether und auch in heissem Wasser.

Unterscheidet sich das Sublimationsproduct so schon äusserlich von dem Nitrodioxychinolin, so ist sein chemisches Verhalten ganz und gar von letzterem verschieden.

Das Nitrodioxychinolin löst sich vermöge seiner, durch die zwei Hydroxylgruppen bedingten, sauren Eigenschaft sehr leicht in Alkalien, und seine Basicität ist so gering, dass es nur von concentrirten Mineralsäuren gelöst wird.

Das Sublimationsproduct hingegen zeigt vielmehr den allerdings durch die noch vorhandene Nitrogruppe abgeschwächten Charakter einer Base, denn es löst sich leicht in ganz verdünnten Säuren und wird aus diesen Lösungen durch Alkalien wieder als weisser, flockiger Niederschlag gefällt.

Es erschien zunächst wahrscheinlich, dass der neue Körper durch Reduction der Nitrogruppe des Nitrodioxychinolins mittelst der, sich beim Erhitzen des letzteren bildenden Kohle entstanden und demnach als Amidodioxychinolin anzusehen sei. Allein es wäre dann doch auffallend, dass der vorliegende, so stabile Körper nicht auch durch Reduction des Nitrodioxychinolins mit nascirendem Wasserstoff erhalten werden konnte, und die nachstehende Analyse erwies denn auch in der That die Annahme, dass in dem Sublimationsproduckt die beiden

Hydroxylgruppen des Nitrodioxychinolins eliminirt seien, als die richtigere.

0,3650 g. der mehrmals umsublimirten Substanz gaben:

0,8268 g. CO_2 und 0,128 g. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6NO_2N$:
C = 61,80 %	C = 62,06 %
H = 3,90 „	H = 3,44 „

0,346 g. Substanz gaben bei 20° C. und einem Barometerstand von 742 mm. 49,9 cbcm. Stickstoff.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6NO_2N$:
N = 16,09 %	N = 16,06 %.

Eine, nach der Schwarz'schen Methode ausgeführte Dampfdichtebestimmung ergab eine Molekulargrösse von $88 \times 2 = 176$, während die Formel des Nitrochinolins $C_9H_6NO_2N$ ein Molekulargewicht von 174 bezeichnet.

Der vorliegende, demnach als Nitrochinolin zu bezeichnende Körper ist mit dem bis jetzt bekannten o- und p-Nitrochinolin seiner leichten Löslichkeit in Aether und seinem Schmelzpunkt, 149° C. (uncorr.), zufolge nicht identisch. Er würde, falls die Nitrogruppe sich im Benzolkern befindet, ein m-Nitrochinolin repräsentiren, und die Untersuchungen hierüber, sowie über das daraus zu erhaltene m-Amidochinolin werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt.

Das neue Nitrochinolin bildet oft zolllange, schwach gelbliche Nadeln, ist unzersetzt sublimirbar und mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. — Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Aether und in Alkohol. — In Säuren leicht löslich, wird es aus solcher Lösung durch Alkalien gefällt. — Die wässrige

Lösung wird beim Erwärmen mit Eisenchlorid tiefroth gefärbt. Das durch Auflösen in verdünnter Salzsäure entstehende Chlorhydrat des Nitrochinolins dissocürt beim Eindampfen zum Theil; aus einer ätherischen Lösung des Nitrochinolins scheidet sich das Salz beim Einleiten von Chlorwasserstoff in warzenförmigen Krystallen ab.

Nitrochinolin-Platindoppelsalz.

Beim Vermischen nicht zu concentrirter Lösungen des salzsauren Nitrochinolins mit Platinchlorid scheiden sich dicke gelbrothe Nadeln dieser Verbindung ab. Dieselben sind in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.

0,2460 g. der bei 100° C. getrockneten Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0638 g. Pt.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_9H_6(NO_2)NHCl)_2PtCl_4$
Pt = 25,89 %	Pt = 25,98 %.

Chinolincarbonsäure.

Zur Darstellung der Chinolincarbonsäure empfiehlt es sich, Cinchonin drei bis vier Tage mit der achtfachen Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,3 zu kochen, die concentrirte Flüssigkeit durch Wasserzusatz vom Nitrodioxychinolin zu befreien und das Filtrat ca. auf die Hälfte seines Volums einzudampfen.

Die nach kurzer Zeit breiartig auskrystallisirende Chinolincarbonsäure wird dann durch Umkrystallisiren oder Ueberführung in das ihr characteristische veilchenblaue Kupfersalz gereinigt, und die, reichlich Cinchoninnitrat enthaltende Mutterlauge wieder in derselben Weise mit Salpetersäure behandelt.

Nach Skraup soll bei der Oxydation des Cinchonins mit Chromsäure eine Ausbeute von ca. 50 % des angewandten Cinchonins an Chinolincarbonsäure erhalten werden. Ich habe daher zu wiederholten Malen grössere Mengen Cinchonin genau nach der gegebenen Vorschrift oxydirt, jedoch betrug einerseits die Ausbeute an Chinolincarbonsäure auch bei sorgfältigem Arbeiten nie mehr als 20 %, andrerseits lässt das langwierige Auswaschen des Chromoxyds diese Methode nicht gerade in vortheilhaftem Lichte erscheinen.

Je 200 gr. Cinchonin wurden in 5000 gr. Wasser und 640 gr. Schwefelsäure gelöst, die Lösung zum Sieden erhitzt, und unter fortwährendem Kochen und Erneuerung des verdampfenden Wassers tropfenweise eine Lösung von 440 gr. Chromsäure hinzugefügt. Nach Verbrauch der, anfangs einen gelben Niederschlag von chromsaurem Cinchonin hervorbringenden Chromsäure wurde noch einige Zeit gekocht, bis die Flüssigkeit eine rein grüne Farbe zeigte.

Zur Isolirung der Chinolincarbonsäure habe ich folgendes Verfahren eingeschlagen:

Man dampft die, mit Ammoniak in Ueberschuss versetzte Oxydationsflüssigkeit zur Trockne ein und zieht den gepulverten Rückstand einmal mit warmen Wasser aus. Das Filtrat enthält fast nur schwefelsaures Ammoniak. Durch nunmehriges Ausziehen des Chromoxyds mit ammoniakhaltigem warmen Wasser erhält man ein gelbes Filtrat, das beim Eindampfen unter Ammoniakverlust und Verbreitung eines acetamidähnlichen Geruchs, nebst einem braunen Harze, filzartig verwachsene Nadeln von Chinolincarbonsäure abscheidet. Beiläufig bemerkt, dürfte der auch von Skraup angegebene Acetamidgeruch dem braunen Harze zuzuschreiben sein, da derselbe in ganz ähnlicher Weise beim Erhitzen des Harzes für sich auftritt.

Die Chinolincarbonsäure wird durch Entfärben mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt. Die beiden Krystallmodificationen derselben scheinen nur durch die Anwesenheit von Mineralsäuren bedingt zu sein; ohne letztere erhält man stets die coffeïnartigen, ein Molekül Krystallwasser haltenden Nadeln, in Gegenwart von auch nur geringen Mengen Mineralsäuren fast immer dicke, zwei Moleküle Krystallwasser haltende Prismen. Diese Verschiedenheit wird durch die sehr schnelle Krystallisation im ersten Fall, durch eine viel langsamere hingegen im zweiten Fall erklärlich.

Eine Verbrennung der bei 110° C. getrockneten Chinolincarbonsäure ergab folgende Zahlen:

0,422 g. Substanz gaben

1,071 g. CO_2 und 0,156 g. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6NCO_2H$:
C = 69,19 %	C = 69,36 %
H = 4,11 „	H = 4,04 „

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Chinolincarbonsäure.

Um auf diese Weise das Chinolincarbonsäurechlorid zu erhalten, wurde trockne Chinolincarbonsäure mit Phosphorpentachlorid vermischt; und zwar gelangte auf ein Molekül der Säure etwas mehr als ein Molekül Phosphorpentachlorid zur Einwirkung. Die vorübergehend sich verflüssigende und grünfärbende Masse wurde vom gebildeten Phosphoroxychlorid durch Abdestilliren desselben

befreit, und als die Temperatur dann auf ca. 150° C. gesteigert wurde, sublimirten gelbe, sich im Hals des Kolbens ansetzende Nadeln, die an der Luft schnell weiss wurden.

Es ist bemerkenswerth, dass, wenn man bei der ganzen Operation Feuchtigkeit von vornherein ausschliesst, eine Entwicklung von Salzsäure kaum auftritt, und das findet unzweifelhaft seine Erklärung darin, dass das direct entstandene Product das salzsaure Salz des Chinolincarbonsäurechlorids ist. Dasselbe ist unzweifelhaft in den zuerst entstehenden gelben Nadeln repräsentirt, wenn es auch in unzersetztem Zustand nicht zur Analyse gebracht werden konnte.

Die nachstehenden Analysen wurden theils mit bei 100° C., theils mit im Exsiccator getrockneter, theils mit direct dem Operationskolben entnommener Substanz ausgeführt:

I. 0,355 g. Substanz gaben, mit Sodalösung zersetzt, beim Fällen der salpetersauren Lösung mit Silbernitrat 0,2235 g. AgCl.

II. 0,2345 g. Substanz gaben 0,2900 g. AgCl.

III. 0,2360 g. Substanz gaben 0,286 g. AgCl.

Gefunden:	Berechnet für:
I. Cl = 15,5 %	$\underbrace{C_9H_6NCOCl.HCl}_{Cl = 30,83\ \%}$
II. Cl = 30,26 „	
III. Cl = 26,23 „	

Für das einfache Säurechlorid berechnen sich 18,32 % Cl, und für das salzsaure Salz der Chinolincarbonsäure 16,74 % Cl.

Die in obigen Analysen erhaltenen Resultate finden ihre Erklärung leicht darin, dass das salzsaure Salz des Chinolincarbonsäurechlorids höchst unbeständig ist, was sich äusserlich schon dadurch documentirt, dass die gelben

Nadeln sich sehr schnell in weisse Krystalle, aller Wahrscheinlichkeit nach in die der salzsauren Chinolincarbonsäure, verwandeln.

Man kann diese schnelle Zersetzung des salzsauren Säurechlorids ausser an dem erwähnten Farbenwechsel an folgenden Kriterien erkennen:

Bedeckt man das dem Kolben entnommene, also zum grössten Theil noch unzersetzte Chlorid lose mit einem Gefäss, so ist dasselbe nach kurzer Zeit mit dem characteristischen Salmiakbeschlag, den Salzsäuredämpfe hervorzubringen pflegen, überzogen.

Die noch gelben Nadeln lösen sich leicht in Chloroform, jedoch erfüllt sich diese Lösung bei nicht absolutem Luft- und Feuchtigkeitabschluss in kurzer Zeit mit den weissen Krystallen der salzsauren Chinolincarbonsäure.

Die Chloroformlösung habe ich unter dem Exsiccator zum Krystallisiren zu bringen versucht, ohne etwas Andres, als ein gelbes, dickes Oel zu erhalten.

Destillirt man das Gemisch von Chinolincarbonsäure und Phosphorpentachlorid direct aus einer Retorte, so sammelt sich in der Vorlage ein gelbes, sofort erstarrendes Destillat, welches, offenbar dieselbe Verbindung, wie die gelben Nadeln, anfangs leicht, nach kurzer Zeit jedoch gar nicht mehr von Chloroform gelöst wird.

Beim Erhitzen des Destillats sublimirt ein kleiner, aus Chinolincarbonsäure bestehender Theil, während die weitaus gröste Menge verkohlt.

Chinolincarbonsäureamid.

$C_9H_6NCONH_2$.

Dasselbe bildet sich, wenn auch in geringer Menge, beim Eintragen des noch möglichst wenig zersetzten salz-

sauren Säurechlorids in concentrirtes Ammoniak als weisser Niederschlag, der auch von mehr Ammoniak nicht gelöst wird. Derselbe löst sich in Aether, Alkohol und in heissem Wasser und krystallisirt aus letzterer, beim Erkalten sich milchig trübender Lösung in rosettenförmig gruppirten farblosen Nadeln, die bei 178° C. schmelzen.

Die erhaltene Quantität reichte nur zur Platinbestimmung eines Platindoppelsalzes, das beim Vermischen der salzsauren Lösung des Säureamids mit Platinchlorid in ziemlich schwer löslichen, gelbrothen Täfelchen krystallisirt, aus.

0,2565 g. des bei 100° C. getrockneten Platinsalzes hinterliessen nach dem Glühen 0,0665 g. Platin.

Gefunden:	Berechnet für: $(C_9H_6NCONH_2 . HCl)_2PtCl_4$
Pt = 25,92 %	Pt = 25,77 %.

Halogenadditionsproducte der Chinolincarbonsäure.

Analog dem Benzol bildet auch das Chinolin mit Halogenen mehr oder weniger beständige Additionsproducte, die man sich als durch Lösung einer Bindung zweier doppelt verbundener Kohlenstoffatome und Sättigung der dadurch freigewordenen zwei Affinitäten durch 2 Atome Halogen entstanden denken kann.

So erhielten Claus und Istel[1]) ein in grünen Nadeln krystallisirendes, ziemlich beständiges Chinolindijodid, und nach den Erfahrungen von Claus, wie auch von La Coste[2]) scheinen auch mit Brom, allerdings

[1]) B. B. XV. 824.
[2]) B. B. XIV. 915.

ziemlich unbeständige Additionsproducte gebildet zu werden: Auch die Chinolincarbonsäure vereinigt sich leicht sowohl mit Brom, als auch mit Jod zu gut characterisirten Verbindungen.

1. Chinolincarbonsäuredibromid.

Uebergiesst man trockne Chinolincarbonsäure mit Brom, so tritt keine bemerkbare Reaction ein; es entwickelt sich nicht Bromwasserstoff, und beim Erwärmen verdunstet das Brom, ohne eingewirkt zu haben.

Fügt man indess zu einer wässrigen Lösung der Chinolincarbonsäure Brom oder Bromwasser, so entsteht sofort ein compacter, gelbrother Niederschlag, der sich beim Erhitzen der Flüssigkeit wieder löst und beim Erkalten und bei Gegenwart von überschüssigem Brom in langen, rothen Nadeln krystallisirt: Auch hier entwickelt sich kein Bromwasserstoff. Gut abgepresst und behufs Entfernung noch mechanisch anhaftenden Broms einige Tage über Aetzkalk getrocknet, enthält die Verbindung zwei Atome Brom auf ein Molecul Chinolincarbonsäure.

0,508 g. Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt:

0,570 g. AgBr.

Gefunden:	Berechnet für: $C_{10}H_7O_2N \cdot Br_2$
Br = 47,87 %	Br = 48,04 %.

Die Verbindung des Broms mit der Chinolincarbonsäure ist eine sehr lockere: schon beim Kochen des Additionsproducts mit Wasser findet eine continuirliche Entwicklung von Bromdämpfen statt, und die schliesslich farblose Flüssigkeit enthält wieder freie Chinolincarbonsäure.

Löst man das Chinolincarbonsäuredibromid in Natronlauge und säuert die Lösung mit Salzsäure an, so entsteht wieder, wenn auch in geringerer Menge, der rothe Niederschlag des Additionsproducts.

Darnach nehmen auch Alkalien, unter Bildung von Bromnatrium und unterbromigsaurem Natron, welch' letzteres mit Säuren bekanntlich Brom entwickelt, das an die Chinolincarbonsäure addirte Brom als solches auf.

Das Chinolincarbonsäuredibromid schmilzt bei 185° bis 189° C. (uncorr.) zu einer rothen Flüssigkeit.

2. Chinolincarbonsäuredijodid.

Versetzt man eine wässrige Chinolincarbonsäurelösung mit einer Jod-Jodkaliumlösung, so entsteht sofort ein brauner Niederschlag, der sehr bald zu grünen, metallisch glänzenden Nadeln krystallinisch wird.

Dieselben wurden durch Waschen mit einer verdünnten Jodkaliumlösung von anhängendem, überschüssigem Jod befreit und bei 100° C. getrocknet.

Eine Jodbestimmung, durch Auflösen der Verbindung in Sodalösung, und Fällung der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit Silbernitrat, ergab einen Gehalt von 2 Atomen Jod auf ein Molekül Chinolincarbonsäure.

0,3212 g. Substanz gaben 0,3535 g. AgJ.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_2N.J_2$:
J = 59,43 %	J = 59,48 %.

Das Chinolincarbonsäuredijodid ist sehr schwer in kaltem Wasser und in verdünntem Ammoniak, leichter in Alkohol löslich, und krystallisirt aus letzterem in stahlblau glänzenden Täfelchen. Erhitzt, verliert es erst bei 200° C. Jod und schmilzt dann unter lebhafter Zersetzung bei 242°.

Nascirender Wasserstoff wirkt auf das in Salzsäure suspendirte Jodid fast gar nicht ein. Mit oder ohne Wasser im Rohr bis über 200° C. erhitzt, unterliegt die Verbindung keiner Veränderung.

Im Uebrigen zeigt das Chinolincarbonsäuredijodid ein dem Dibromid ganz analoges Verhalten. Wird es an-

haltend mit Wasser gekocht, so entwickeln sich so lange Joddämpfe, bis Alles gelöst und die Lösung farblos geworden ist. Aus letzterer krystallisiren beim Erkalten lange Nadeln, die sich durch das charakteristische blaue, unlösliche Kupfersalz als Chinolincarbonsäure zu erkennen geben.

Auch aus diesem Jodadditionsproduct spalten Alkalien Jod als solches ab: Ich versetzte diesmal eine alkoholische Lösung des Dijodids mit alkoholischem Kali, und ein sehr bald auftretender Jodoformgeruch liess keinen Zweifel darüber, dass die Reaction im Sinne der Einwirkung von Jod auf Alkohol bei Gegenwart von Alkalien verläuft.

Das Verhalten dieser Halogenadditionsproducte der Chinolincarbonsäure ist demnach von dem der analogen Derivate des Benzols resp. des Naphtalins vollständig verschieden. Während letztere, z. B. Naphtalindichlorid, bei Einwirkung von Alkalien ein Chloratom verbunden mit einem, dem aromatischen Kern entnommenen, Wasserstoffatom als Salzsäure abgeben, und das zweite Chloratom substituirend an Stelle eben dieses Wasserstoffatoms tritt, findet hier in allen Fällen eine Abspaltung des Halogens als solches statt. Man kann diese Verbindungen daher nicht als einfache Analoga der Halogen-Additionsproducte aromatischer Kohlenwasserstoffe auffassen; und es ist möglich, dass bei ihrer Bildung auch die Beziehungen des Stickstoffs im Pyridinkern zu einzelnen Methenylgruppen des letzteren eine Rolle spielen.

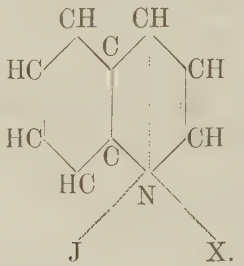
Einwirkung von Halogenalkylen auf Chinolincarbonsäure.

Die Eigenschaft der Chinaalkaloide, und im engern Sinne des Chinolins, mit Halogenalkylen Additionspro-

ducte, die in gewisser Beziehung als quaternäre Ammoniumverbindungen aufgefasst werden können, zu liefern, ist bekanntlich an vielen Beispielen von Herrn Professor Ad. Claus und seinen Schülern nachgewiesen und genauer untersucht worden.

Schon früher wurden Additionsproducte speciell des Chinolins mit Methyl-, Aethyl- und Amyljodid von Williams[1]) dargestellt.

Die Structur dieser Verbindungen kann durch nachstehendes Schema veranschaulicht werden:



Es war nun gewiss nicht ohne Interesse, zu untersuchen, ob die Chinolincarbonsäure, ein Abkömmling des Cinchonins und einfaches Derivat des Chinolins, trotz ihres entschieden aciden Characters gegen Halogenalkyle ein dem letzteren analoges Verhalten zeige.

In dieser Richtung habe ich nachfolgende Versuche angestellt:

1. In einem Kolben mit Rückflusskühler wurden 5 gr. trockner Chinolincarbonsäure mit Alkohol und der berechneten Menge Aethyljodid gekocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit resultirte unveränderte Chinolincarbonsäure.

2. Gleiche Moleküle Chinolincarbonsäure und Jodaethyl wurden 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 100 ° erhitzt. Ausser der Bildung eines rothen Farb-

[1]) Journ. f. pr. Ch. 69. 355.

stoffs trat keine Veränderung der Säure ein. Ein Zusatz von Alkohol schien die Farbstoffbildung zu vermehren, wahrscheinlich dadurch, dass sich aus Aethyljodid und Alkohol Aether, der oft eine Verharzung begünstigt, bildet.

3. Der dritte Versuch, der den wünschenswerthesten Erfolg hatte, bestand darin, dass die Chinolincarbonsäure mit etwas mehr, als der entsprechenden Menge Bromäthyl einige Stunden auf 130 —140° C. im geschlossenen Rohr erhitzt wurde. Der Röhreninhalt bestand dann aus rothgefärbten, zusammengeschmolzenen Nadeln und löste sich viel leichter als reine Chinolincarbonsäure in Wasser.

Diese Löslichkeit des Aethylbromidadditionsproducts war sogar derart, dass nach längerem Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle beim Eindampfen derselben immer nur eine zerfliessliche bräunlich gefärbte Krystallmasse erhalten wurde.

Man vermeidet daher das Wasser am einfachsten als Lösungsmittel, löst das rohe Product in Alkohol, entfärbt mit Thierkohle und überschichtet die gelbe Lösung mit Aether, in dem das Chinolincarbonsäureäthylbromid unlöslich ist. Dasselbe scheidet sich dann aus den diffundirenden Flüssigkeiten in seideglänzenden, farblosen Nadeln ab.

Eine Brombestimmung dieser Verbindung gab folgendes Resultat:

0,4430 g. Substanz gaben, mit Silbernitrat gefällt:

0,2945 AgBr.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_2NC_2H_5Br$:
Br = 28,28 %	Br = 28,36 %

Das Chinolincarbonsäureäthylbromid löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether und schmilzt bei 230° C. (uncorr.).

Zum weitern Studium dieser Additionsproducte der Chinolincarbonsäure wurde die nachstehende, leichter zu erhaltende und sichere Anhaltspunkte bietende Verbindung mit Benzylbromid resp. Benzylchlorid gewählt.

Chinolincarbonsäurebenzylbromid. Bromwasserstoffsaures Chinolinbenzylbetäin.

$C_{10}H_7O_2NC_7H_7Br$.

Diese Verbindung wurde, analog dem Chinolincarbonsäureäthylbromid, erst beim Erhitzen gleicher Molecüle Benzylbromid und Chinolincarbonsäure im Rohr auf 160 bis 170° C. erhalten.

Der krystallinisch erstarrte, gelbgefärbte Röhrenin-halt wurde in Wasser gelöst und gab, mit Thierkohle entfärbt, fast farblose Krystalle. Da die Verbindung sich beim Trocknen auf 100° C. zu zersetzen schien, wurde von den nur zwischen Papier abgepressten Krystallen eine Brombestimmung gemacht.

Wider alles Erwarten lieferte dieselbe jedoch ein Resultat, demzufolge dem Körper nicht im Entferntesten die angesprochene Zusammensetzung eines Chinolincarbonsäurebenzylbromids zukommen konnte.

0,2375 g. der Substanz gaben nämlich 0,002 g. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_2NC_7H_7Br$:
Br = 3,3 %	Br = 23,25 %.

Die Krystalle enthielten zwar augenscheinlich mehrere Moleküle Krystallwasser, da sie beim Trocknen auf 100° C. bedeutend an Gewicht verloren, jedoch reichte die Quan-

tität desselben bei weitem nicht zur Erklärung der gefundenen Differenz aus — abgesehen davon, dass bei der, bei 100° eintretenden partiellen Zersetzung kein sichrer Schluss auf die Grösse des Wassergehalts gezogen werden konnte.

Es musste demnach eine Zersetzung des Additionsproducts, resp. ein Verlust von Brom in irgend einer Form stattgefunden haben, und es gelang mir denn auch bald, den Grund hierfür, als durch das Erwärmen der wässrigen Lösung des Chinolincarbonsäurebenzylbromid bedingt, zu finden.

Bevor ich jedoch diese Gründe, und die dadurch indicirte Veränderung der Verbindung näher charakterisire, möchte ich anführen, dass das unzersetzte Additionsproduct in folgender Weise erhalten wurde:

Der Röhreninhalt — beim Oeffnen des Rohres war niemals der geringste Druck wahrnehmbar — wurde in Alkohol gelöst und die grün fluorescirende röthliche Lösung einige Zeit mit Thierkohle geschüttelt. Aus dem gelben Filtrat krystallisiren auf Zusatz von Aether Nadeln, deren Zusammensetzung dem unzersetzten Additionsproduct entspricht.

0,3580 g. der lufttrocknen Substanz gaben durch directe Fällung mit Silbernitrat 0,1955 g. Bromsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_2NC_7H_7Br$:
Br = 23,22 %.	Br = 23,25 %.

Das Chinolincarbonsäurebenzylbromid bildet lange, schwach gelbliche Nadeln, schmilzt bei 130° C. (uncorr.) und löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether.

Chinolincarbonsäurebenzylchlorid: Salzsaures Chinolinbenzylbetäin.

$C_{10}H_6O_2NC_7H_7Cl$.

Diese Verbindung wird in gleicher Weise, wie die vorhergehende, durch Erhitzen der Chinolincarbonsäure mit Benzylchlorid auf 170—180° C. erhalten, und das rohe Additionsproduct aus Aether-Alkohol umkrystallisirt.

0,321 g. Substanz gaben mit Silbernitrat gefällt, 0,153 g. Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7O_2NC_7H_7Cl$:
Cl = 11,62 %	Cl = 11,85 %.

Das Chinolincarbonsäurebenzylchlorid löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether. Es bildet kleine, silberweisse Nadeln, die bei 213° C. schmelzen, und theilt im Uebrigen die nachstehend erörterten Eigenschaften des Brombenzyl-Additionsproductes vollkommen.

Verhalten einer erwärmten wässerigen Lösung des Chinolincarbonsäurebenzylbromids.

(Chinolinbenzylbetäin.)

$C_9H_6NCO_2C_7H_7$.

Kocht man eine wässrige Lösung des Benzylbromid-Additionsproductes einige Zeit unter Erneuerung des verdampfenden Wassers, so nimmt dieselbe, evident durch

freigewordene Bromwasserstoffsäure, eine stark saure Reaction an, und beim Erkalten krystallisiren grosse quadratische Tafeln, die nach nochmaligem Umkrystallisiren absolut bromfrei sind.

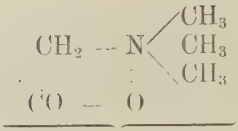
Das zur obenerwähnten ersten Brombestimmung verwandte Material bestand offenbar schon aus dieser bromfreien Verbindung, und der geringe Bromgehalt rührte nur von noch mechanisch anhaftender Bromwassersoffsäure her.

Beim Erwärmen der wässrigen Lösung tritt also eine Dissociation des Chinolincarbonsäurebenzylbromids ein, und zwar nimmt diese Dissociationsfähigkeit, wie in allen derartigen Fällen, in dem Maasse ab, als der sich abtrennende Bestandtheil, hier Bromwasserstoff, sich vermehrt.

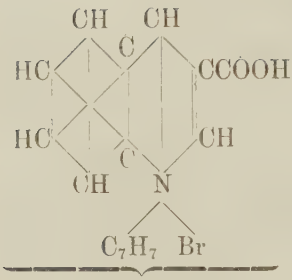
Der Austritt von Bromwasserstoff aus dem Molekül des Additionsproductes wird am ungezwungensten durch die Annahme interpretirt, dass sich der Wasserstoff der Carboxylgruppe mit dem am Stickstoff befindlichen Brom vereinigt, und dass sich die dadurch freigewordenen Valenzen des Stickstoffs und des Sauerstoffs der Carboxylgruppe gegenseitig sättigen.

Die so resultirende Verbindung nennen wir Chinolinbenzylbetäin, da diese Bindungsweise des Stickstoffs mit vier einwerthigen Radicalen und dem Sauerstoff einer, wieder mit einem der ersteren verbundenen Carboxylgruppe am charakteristischsten durch das Betäin par excellence repräsentirt wird.

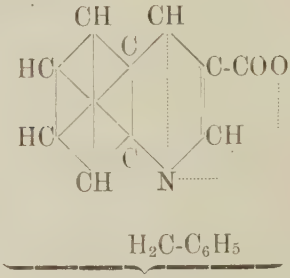
Auch das Betäin wird ja durch Einwirkung von Chloressigsäure auf eine tertiäre Base, Trimethylamin, gewonnen, indem das Chloratom und der Wasserstoff der Carboxylgruppe aus der Chloressigsäure austreten als Salzsäure.



Betäin.



Chinolincarbonsäurebenzylbromid.



Chinolinbenzylbetäin.

Das Chinolinbenzylbetäin enthält 3 Moleküle Krystallwasser.

1,387 g. Substanz hatten nach achtstündigem Trocknen bis zum constanten Gewicht 0,2440 g. Wasser verloren.

Die angewandte Temperatur überstieg nie die Höhe von 70° C.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6NCO_2C_7H_7 + 3H_2O$:
$H_2O = 17{,}59\,\%$	$H_2O = 17{,}58\,\%$.

Die getrocknete Substanz ist äusserst hygroskopisch und die erste ohne die nöthigen Vorsichtsmassregeln ausgeführte Verbrennung derselben ergab ein Minus an Kohlenstoff und ein bedeutendes Plus an Wasserstoff.

Eine zweite Analyse, bei der die Substanz (durch Wägen im Röhrchen etc.) möglichst wenig mit der Luft in Berührung kam, lieferte bessere Resultate.

0,459 g. Substanz gaben

1,295 g. CO_2 und 0,222 g. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6NCO_2C_7H_7$:
C = 76,95 %	C = 77,27 %
H = 5,38 „	H = 4,94 „

Behufs einer Stickstoffbestimmung wurden die wasserhaltigen Krystalle, nur lose zwischen Fliesspapier abgepresst, verwendet.

0,2005 Substanz gaben, mit Kupferoxyd gemischt, und mit vorgelegter Kupferspirale verbrannt, 7,3Cbcm. Stickstoff bei 18° C. und einem Barometerstand von 745 mm.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6NCO_2C_7H_7 + 3H_2O$
N = 4,24 %	N = 4,41 %.

Das Chinolinbenzylbetäin löst sich leicht in Wasser und in Alkohol, nicht in Aether und in Chloroform. Es schmilzt bei 83 – 84° C. im Krystallwasser, erstarrt wieder bei 100° circa, und schmilzt dann wieder unter lebhafter Zersetzung bei 190° C. zu einer rubinrothen Flüssigkeit. Sein Geschmack ist intensiv bitter. Die wässrige Lösung reagirt neutral und giebt, mit Eisenchlorid erwärmt, eine rothe Färbung.

Salzsaures Chinolinbenzylbetäin.

$C_9H_6NCO_2C_7H_7 . HCl.$

Claus und Himmelmann[1]) erhielten durch Zersetzung des Chinolinbenzylchlorids mit Kali eine Base, deren salzsaures Salz mit dem ursprünglichen Additionsproduct vollkommen identisch war. Das Chinolinbenzyl-

[1]) B. B. XIII. 2045.

betäin zeigt in seinem Verhalten zu Salzsäure analoge Eigenschaften. Wird dasselbe in concentrirter Salzsäure unter gelindem Erwärmen gelöst, so krystallisiren nach einiger Zeit farblose, glänzende Nadeln, die bei 213° C. schmelzen. Mit der nöthigen Menge Wasser erwärmt, tritt wiederum eine Dissociation zu Salzsäure und Betäin ein, und es ist also nicht daran zu zweifeln, dass das salzsaure Salz des Chinolinbenzylbetäins mit dem directen Additionsproduct von Chinolincarbonsäure und Benzylchlorid identisch ist.

Einwirkung von feuchtem Silberoxyd auf Chinolincarbonsäurebenzylbromid.

Versetzt man eine wässrige Lösung des Chinolincarbonsäurebenzylbromids mit feuchtem Silberoxyd, so setzt sich dasselbe sofort zu Bromsilber um, und aus dem farblosen Filtrat werden die charakteristischen tafelförmigen Krystalle des Betäins erhalten. Der Vorgang ist also ganz derselbe, wie bei der blossen Dissociation des Additionsproducts: er geht nur schneller vor sich, weil der abgespaltene Bromwasserstoff vom Silberoxyd sofort fixirt wird.

Einwirkung von fixen Alkalien auf Chinolinbenzylbetäin und Chinolincarbonsäurebenzylbromid.

(Benzylchinolincarbonsäure.)

$C_9H_5(C_7H_7)NCO_2H$.

Wie schon erwähnt, ist das Verhalten der Additionsproducte des Chinolins gegen Alkalien von Professor Ad. Claus und seinen Schülern eingehend untersucht worden.

Während Kali auf quaternäre Ammoniumhalogenüre der Fettreihe gar nicht einwirkt, — es sei denn, dass dieselben einen aromatischen Rest enthalten, in welchem Fall eine Abspaltung des Alkyles der Fettreihe eintritt, und eine tertiäre Base entsteht, — wird den Chinolinalkylhalogen-Additionsproducten durch Alkalien Halogenwasserstoff entzogen, und es entstehen alkylirte Chinoline, deren Salze mit den betreffenden Additionsproducten identisch sind.

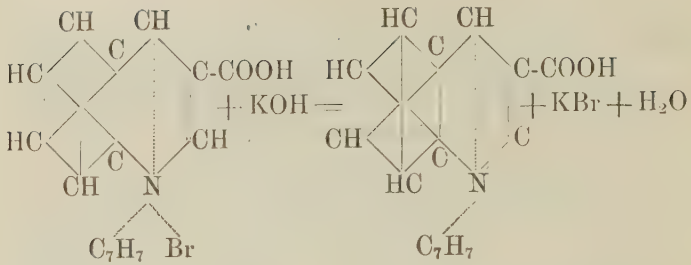
Das Verhalten der, dem Betäin analogen Verbindungen gegen Alkalien scheint hingegen noch wenig untersucht zu sein.

Bevor ich auf die folgenden Versuche eingehe, sei vorausgeschickt, dass sowohl das Chinolincarbonsäurebenzylbromid resp. -chlorid, wie das aus beiden resultirende Chinolinbenzylbetäin mit Alkalien dieselbe Verbindung, nämlich das Salz einer Benzylchinolincarbonsäure im Sinne nachstehender Gleichungen [1]) liefern:

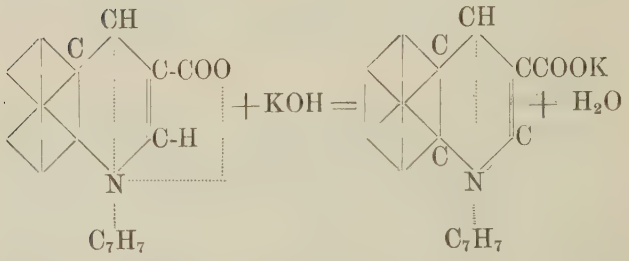
---

[1]) In denselben ist das zum Stickstoff in Orthostellung befindliche Wasserstoffatom deshalb als „eliminirt" gewählt, weil es die bequemste Uebersicht gestattet und muthmasslich in der

I.



II.



Uebergiesst man die farblosen Krystalle des Betains, oder auch direct das Benzylbromidadditionsproduct mit concentrirter Kalilauge, so färben sie sich sofort roth und lösen sich beim Erwärmen vollständig auf. Wird die tiefroth gefärbte Lösung darauf mit Salzsäure versetzt, so fällt ein ebenso gefärbter flockiger Niederschlag aus. Es lag nahe, die Farbe desselben nur einer secundären Farbstoffbildung zuzuschreiben, zumal bei wiederholten Versuchen, bei denen die Concentrationen und Temperaturverhältnisse, sowie die Einwirkungsdauer der Kalilauge verschieden waren, durch Salzsäure zwischen rosa und dunkelroth variirende Niederschläge erhalten wurden. Dieselben

That sehr beweglich ist, indess leuchtet es ein, dass ebensogut das Wasserstoffatom einer jeden andern Methenylgruppe wie auch des eingeführten Alkylrestes mit dem Halogen als Halogenwasserstoff verbunden, aus dem Molekül austreten könnte.

lösen sich in Alkalien mit rother, in Alkohol mit rother, grün fluorescirender Farbe, jedoch wurden derartige Lösungen vergebens farblos, durch Thierkohle etc., zu erhalten gesucht. Auch durch Behandeln eines der rothen Niederschläge mit Wasserdämpfen konnte keine reine Verbindung isolirt werden, und dieser Zweck wird erst dann annähernd erreicht, wenn der farbstoffhaltige Körper durch successive Fällung seiner alkalischen Lösung fractionirt wird.

Diese, allerdings umständliche und mit ziemlichem Materialverlust verknüpfte Methode wurde in der Weise ausgeführt, dass die erste durch Kali erhaltene Lösung sehr schwach mit Essigsäure angesäuert wurde. Nach einiger Zeit sondert sich dann ein rothes Harz ab, von dem, wenn nöthig mehreremale, abfiltrirt wird. Das Filtrat giebt, mit etwas Essigsäure versetzt, schon einen viel weniger rothgefärbten Niederschlag und aus der davon getrennten Lösung fallen auf Zusatz von Salzsäure gelbliche Flocken der neuen Säure aus.

Zu den Bedingungen, die die Bildung des Farbstoffs begünstigen oder vermindern, gehören in erster Linie Temperatur und Concentration der Lösung. Kocht man daher eine Lösung des Chinolinbenzylbetäins mit Kalilauge, und versetzt mit Salzsäure, so erhält man einen, so ganz und gar einen harzartigen Charakter besitzenden Niederschlag, dass derselbe eine nähere Untersuchung vollständig überflüssig macht. Auch beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Chinolinbenzylbetäins mit alkoholischem Kali wird ein ähnliches unerfreuliches Resultat erhalten.

Zusatz von Lösungsmitteln, wie Aether, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zur wässrigen Lösung hatten wenig oder gar keinen Zweck.

War so einerseits eine Temperaturerhöhung bei der Einwirkung von Kali auf das Betäin von vornherein auszuschliessen, so fragte es sich andrerseits, ob auch die

Concentrationsverhältnisse der Lösungen auf die Bildung des Farbstoffs von Einfluss seien.

Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine ganz verdünnte Lösung des Betäin in Wasser mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisch gemacht, und die farblose Flüssigkeit gut verschlossen eine Nacht über stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sie wieder die rothe Farbe angenommen, die Lösung reagirte nicht mehr alkalisch, und färbte sich auf Zusatz von Natronlauge — sie enthielt offenbar noch unzersetztes Betäin — nur noch intensiver roth. Der durch Salzsäure hervorgerufene Niederschlag war natürlich ebenso gefärbt, und die bei diesem Versuch vermiedene Temperaturerhöhung war also durch die längere Dauer der Einwirkung des Alkalis vollständig paralysirt worden.

Nach noch mehreren vergeblichen Versuchen gelang es mir endlich, eine Modificirung der Reaction zu finden, die die fatale Farbstoffbildung auf ein Minimum beschränkt.

Die Krystalle des Betäins oder des Brombenzyl-Additionsproducts werden mit Natronlauge zu einem dünnen Brei zerrieben und nach einigen Minuten, sowie die Mischung sich gelb zu färben beginnt, mit Alkohol versetzt. Man erhält dann eine gelbliche, klare Lösung, die, mit ungefähr dem fünffachen Volum des ursprünglichen Breies Alkohol versetzt, mittelst verdünnter Salzsäure sauer gemacht wird. Man braucht die saure Flüssigkeit dann nur kurze Zeit sich selbst zu überlassen, um die neue Säure in langen goldglänzenden Nadeln zu erhalten.

Dieselbe unterscheidet sich ganz wesentlich von der Chinolincarbonsäure durch ihre Eigenschaften. Während die letztere sich ziemlich leicht in heissem Wasser, nicht aber in Aether löst, ist diese Säure in Wasser fast unlöslich, in Aether hingegen leicht löslich. Die

Chinolincarbonsäure löst sich sehr leicht in verdünnten Säuren, die neue Säure dagegen selbst nicht in concentrirter Salzsäure.

0,342 g. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,9645 g. CO_2 und 0,1575 g. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_5(C_7H_7)N.CO_2H$:
C = 76,90 %	C = 77,27 %
H = 5,11 „	H = 4,94 „

Die Benzylchinolincarbonsäure löst sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und in Benzol. Sie schmilzt bei 218° C. zu einer gelben Flüssigkeit. Aus Alkohol krystallisirt sie in langen, gelblich glänzenden Nadeln.

Die Eigenschaft der, durch Einwirkung von Alkalien auf Chinolinbenzylbetäin und auf Chinolincarbonsäurebenzylbromid erhaltenen, Benzylchinolincarbonsäure, sich nicht mehr in concentrirter Salzsäure zu lösen, berechtigt zu dem Schluss, dass die im obigen Schema gezeichnete fünffache Bindung des Stickstoffs in der That vorhanden ist, und eine Umlagerung derselben durch Addition von Halogenwasserstoff nicht mehr erfolgt. Damit steht vollkommen im Einklang, dass die Benzylchinolincarbonsäure nicht mehr im Stande ist, eine salzsaure Platindoppelverbindung, wie sie für die Chinolincarbonsäure charakteristisch ist, zu bilden.

Ester der Chinolincarbonsäure.

Die Darstellung eines Esters der Chinolincarbonsäure wurde, wiewohl vergeblich, von Skraup[1]) dadurch ver-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 201.

sucht, dass das Silbersalz der Säure mit Jodmethyl erhitzt wurde.

Wennschon ich zu einem definitiven Resultat darüber, ob diese Ester der Chinolincarbonsäure überhaupt existenzfähig sind, nicht gelangt bin, und nur eine Verbindung, deren Zusammensetzung dem salzsauren Aethylester der Säure entspricht, isolirt habe, so möchte ich die diesbezüglichen Versuche doch in Folgendem vorläufig anführen:

I. Das anfangs erwähnte Säurechlorid wurde einige Zeit mit absolutem Alkohol gekocht und die Lösung mit Aether versetzt. Nach kurzer Zeit krystallisirten farblose Nadeln, die augenscheinlich mit der auch beim nachstehenden Versuch erhaltenen Verbindung identisch sind.

II. Vollkommen trockne Cbinolincarbonsäure wurde in absolutem Alkohol suspendirt und in die Mischung trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Unter ziemlich starker Wärmeentwicklung und vollständiger Absorption der Salzsäure resultirte eine gelbliche, klare Lösung, in die noch so lange Salzsäuregas eingeleitet wurde, bis dasselbe unabsorbirt entwich. Die etwas concentrirte Flüssigkeit setzte dann auf Zusatz von Aether farblose, chlorhaltige Krystalle ab, von denen, nachdem sie schnell zwischen Fliesspapier gepresst, eine Chlorbestimmung ausgeführt wurde. Dieselbe stimmt auf die Formel des salzsauren Aethylesters der Chinolincarbonsäure; das geringe Plus an Chlor ist wohl auf noch mechanisch anhaftende Salzsäure zurückzuführen:

0,1090 g. Substanz gaben 0,0660 g. Chlorsilber.

Gefunden:	Berechnet für $C_9H_6N.CO_2C_2H_5.HCl$:
Cl = 14,95 %	Cl = 14,72 %.

Die Verbindung schmilzt bei 190° C.; Wasser regenerirt aus ihr sofort die bei 253° C. schmelzende Chinolincarbonsäure.

Um nun aus dem Salze den reinen Ester der Chinolincarbonsäure zu erhalten, habe ich folgenden Versuch angestellt:

Eine Lösung von einem Molekül des salzsauren Esters in absolutem Alkohol wurde mit einem Molekül Natriumalkoholat, auf 1,60 g. des salzsauren Esters kamen also 0,45 g. Natriumalkoholat, versetzt. Die Wirkung des letzteren erstreckte sich jedoch nicht, wie beabsichtigt, nur auf den Halogenwasserstoff, sondern auch auf die verätherte Carboxylgruppe, und das Filtrat vom Chlornatrium hinterliess daher einen bei 300° C. noch nicht schmelzenden, in Aether nicht löslichen und Natriumhaltigen Rückstand; enthielt also chinolincarbonsaures Natrium.

Gelegentlich einer Untersuchung über Chinolin-p-sulfonsäure erhielten Herr Prof. Claus und Herr Happ[1]) durch Umsetzung des chinolin-p-sulfonsauren Silbers mit Jodäthyl, einen, die Zusammensetzung des Aethylesters der Sulfonsäure besitzenden Körper. Derselbe unterscheidet sich jedoch ganz wesentlich durch seine Eigenschaften von einem eigentlichen Ester und muss demnach, analog dem früher beschriebenen Benzylchinolincarbobetäin, als Aethylchinolinsulfobetäin aufgefasst werden.

Es war nun von Interesse, zu untersuchen, ob die Chinolincarbonsäure unter gleichen Bedingungen ein gleiches Verhalten zeigte, in welchem Fall dasselbe Betäin, wie es durch Dissociation des Chinolincarbonsäurebenzylbromids entsteht, erhalten werden musste, — oder ob in der That, bei Anwendung von Benzylbromid, der mit dem Betäin isomere Ester gebildet würde.

Trocknes Chinolincarbonsaures Silber wurde im molekularen Verhältniss mit Brombenzyl[2]) im geschlosse-

[1]) Freiburg. Dissert. 1884.

[2]) Ich übergehe die analogen Versuche mit Aethyljodid und Aethylbromid, da sie im Wesentlichen ein gleiches Resultat — einen schmierigen, rothen Farbstoff lieferten.

nen Rohr längere Zeit auf 100° C. erhitzt. Der dann tiefroth gefärbte Röhreninhalt löste sich mit Ausnahme des gebildeten Bromsilbers mit rother Farbe in Alkohol, welche Lösung nach Verdampfen des Alkohols einen dunkelrothen schmierigen Rückstand hinterliess.

Zu dem gleich unerfreulichen Resultat gelangt man bequemer, wenn das Silbersalz einige Zeit mit Benzylbromid oder -chlorid und absolutem Alkohol gekocht wird — auch hier resultirt eine schmierige rothe Masse. Dieselbe zeigt zwar nach einiger Zeit Neigung zur Krystallbildung, jedoch gelang es mir bis jetzt nicht, die reine Verbindung zu isoliren. Dass dieselbe, der Benzylester der Chinolincarbonsäure, in der That gebildet wird, lässt sich aber wohl daraus schliessen, dass aus der rothen Masse beim Behandeln mit heissem Wasser nicht das Betäin, sondern Chinolincarbonsäure, identificirt durch ihren Schmelzpunkt und ihr Kupfersalz, erhalten wird.

Das Verhalten der vorhin in Paralelle gezogenen Verbindungen Chinolin-p-sulfonsäure und Chinolincarbonsäure ist also ein gerade umgekehrtes:

Während die Sulfonsäure nach den bis jetzt vorliegenden Erfahrungen nicht im Stande ist, Additionsproducte mit Halogenalkylen zu bilden, werden dieselben mit der Carbonsäure ziemlich leicht erhalten; und während, aller Wahrscheinlichkeit nach, aus dem Silbersalz der Carbonsäure ächte Ester durch Umsetzung mit Halogenalkylen entstehen, verläuft die gleiche Reaction bei der Sulfonsäure in der Weise, dass das, dem Betäin der Carbonsäure analoge Sulfobetäin gebildet wird.

P. Gries[1]) stellte durch Einwirkung von Jodmethyl auf Amidobenzoësäure in alkalischer Lösung eine, Benzbetäin genannte, Verbindung, $C_7H_4(CH_3)_3NO_2$, dar, die

[1]) B. B. VI, 587.

sich beim Schmelzen in den isomeren Methyläther der Diamidobenzoësäure umlagert.

Das Benzyl-Chinolinbetäin schmilzt, wie erwähnt, unter lebhafter Zersetzung, als deren Hauptproducte Benzaldehyd und Chinolin sich evident durch den Geruch bemerkbar machen.

Zum Schluss sei mir gestattet, die Resultate obiger Untersuchungen noch einmal kurz zusammenzustellen:

Die Chinolincarbonsäure entsteht bis zu 20 % bei der Oxydation des Cinchonins mit Salpetersäure oder Chromsäure. Durch Salpetersäure wird gleichzeitig das Nitrodioxychinolin erhalten, das beim Erhitzen zu Nitrochinolin reducirt wird. Letzteres ist mit dem bis jetzt bekannten o- und p-Nitrochinolin nicht identisch.

Die Chinolincarbonsäure giebt mit Phosphorpentachlorid erhitzt das höchst unbeständige salzsaure Salz des Chinolincarbonsäurechlorids, das mit Alkohol den salzsauren Aethylester, mit concentrirtem Ammoniak das Amid der Chinolincarbonsäure bildet.

Mit Jod und Brom gehen die Chinolincarbonsäuren charakteristische Verbindungen ein, die das betreffende Halogen beim Erwärmen mit Wasser und bei Einwirkung von Alkalien als solches abgeben.

Die Verbindungen der freien Säure mit Halogenalkylen dissociiren beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung in Halogenwasserstoff und, dem „Betäin“ analog construirte Körper, deren salzsaure Salze mit den ursprünglichen Alkyl-chlorid-Additionsproducten identisch sind, und beim Erwärmen mit Wasser wieder in Chlorwasserstoff und Betäine zerlegt werden.

Sowohl letztere, als die ursprünglichen Additions-

producte liefern mit Alkalien Salze alkylirter Chinolincarbonsäuren; und zwar wird diese Reaction durch Wärme und Verdünnung benachtheiligt.

Die Chinolincarbonsäure liefert nicht, wie die Chinolin-p-Sulfonsäure, durch Umsetzung ihres Silbersalzes mit Halogenalkylen Betäine, sondern allem Anschein nach, wenn auch schwer isolirbare, ächte Ester, die jedoch nicht, wie es für das Benzbetäin von Gries angegeben, beim Erhitzen des Chinolinbetäins durch molekulare Umlagerung desselben entstehen.

Die im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wurden im chemischen Laboratorium zu Freiburg ausgeführt. Auch hier ergreife ich mit Freuden die Gelegenheit, um meinen hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. Willgeroth für die bereitwillige Unterstützung bei meinen Arbeiten meiner bleibenden Dankbarkeit zu versichern.

Th. Muchall.